



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 459 495 A3

(2)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 91108888.8

(61) Int. Cl. 5: C07C 45/46, C07C 49/84

(22) Anmeldetag: 31.05.91

(23) Priorität: 01.06.90 DE 4017681

(21) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(24) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.91 Patentblatt 91/49

(22) Erfinder: Neuber, Marita, Dr.
Schwanheimer Strasse 104
W-6000 Frankfurt am Main 71(DE)
Erfinder: Leupold, Ernst Ingo, Dr.
Auf der Erlenwiese 61
W-6392 Neu-Ansbach(DE)

(25) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(26) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Rechercheberichts: 01.07.92 Patentblatt 92/27

(4) Verfahren zur Acylierung von Naphthylethern mit Hilfe von Zeolith-Katalysatoren.

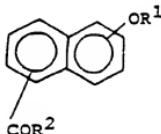
(5) Verfahren zur Acylierung von Naphthylethern der
Formel



(I)

mit Acylierungsmitteln der Formel R²-CO-X zu acylierten Naphthylethern der Formel

durchgeführt wird, denen in der wasserfreien und
templatfreien Form die allgemeine Formel
 $Z \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2$ (III) zukommt, in welcher Z M²⁺O,
M^{1+O} und/oder (M³⁺)₂O₃ bedeutet, worin M¹⁺ für ein
Alkalimetallatom, Ammonium oder ein Wasserstoff-
atom, M²⁺ für ein Erdalkalimetallatom und M³⁺ für ein
seitens Erdmetall der Ordnungszahl 57 bis 71 im
Periodischen System der Elemente steht, und x eine
Zahl von 4 bis 4000 bedeutet, mit der Maßgabe, daß
mindestens 50 % der negativen Gitterladungen
durch Protonen, Ammonium und/oder die anderen
unter M¹⁺ und M³⁺ genannten Metallionen kompensiert
sind, und deren Poren aus mindestens 10 Tetraeder-
atomen gebildet werden.



(II)

wobei R¹ und R² unabhängig voneinander C₁- bis
C₁₀-Alkyl, C₂- bis C₁₀-Alkenyl oder C₃- bis C₈-
Cycloalkyl und R² zusätzlich C₆- bis C₁₀-Aryl bedeu-
ten und X für Cl, Br, -OCOR², OH oder C₁- bis C₃-
Alkoxy steht, dadurch gekennzeichnet, daß die Um-
setzung in Gegenwart von Zeolith-Katalysatoren

EP 0 459 495 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 8888

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Bereit Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
D, Y	EP-A-0 334 096 (BAYER AG) * das ganze Dokument * ----	1-15	C07C45/46 C07C49/84
Y	EP-A-0 282 134 (BLASCHIM) * das ganze Dokument * ----	1-15	
Y	US-A-2 475 567 (A. I. KOSAK ET AL.) * das ganze Dokument * -----	1-15	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. CL.5)			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort DEN HAAG	Ablaufschluss der Recherche 13 APRIL 1992	Prüfer BONNEVALLE E.I.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung, sollte betrachtet werden	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung, in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : die Anmeldung ist als Druckvorlage erfasst		
O : wissenschaftliche Offenbarung	L : auf andere Gründe angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmender Dokument		



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 459 495 A2**

②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

② Anmeldenummer: **91108888.8**

⑪ Int. Cl. 5: **C07C 45/46, C07C 49/84**

② Anmelddatum: **31.05.91**

③ Priorität: **01.06.90 DE 4017681**

W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.12.91 Patentblatt 91/49

⑦ Erfinder: **Neuber, Marita, Dr.**
Schwanheimer Strasse 104

⑥ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

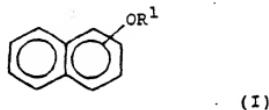
W-6000 Frankfurt am Main 71(DE)
Erfinder: **Leupold, Ernst Ingo, Dr.**

⑦ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20

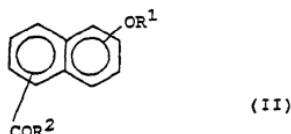
Auf der Erlenwiese 61
W-6392 Neu-Ansbach(DE)

⑤ Verfahren zur Acylierung von Naphthylethern mit Hilfe von Zeolith-Katalysatoren.

⑤ Verfahren zur Acylierung von Naphthylethern der Formel



mit Acylierungsmitteln der Formel R²-CO-X zu acyierten Naphthylethern der Formel



EP 0 459 495 A2

wobei R¹ und R² unabhängig voneinander C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₂- bis C₁₀-Alkenyl oder C₂- bis C₈-Cycloalkyl und R² zusätzlich C₆- bis C₁₀-Aryl bedeuten und X für Cl, Br, -OCOR², OH oder C₁- bis C₃-Alkoxy steht, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Zeolith-Katalysatoren durchgeführt wird, denen in der wasserfreien und templativen Form die allgemeine Formel Z^xAl₂O₃·nSiO₂ (III) zukommt, in welcher Z M₂O, M^{IV}O und/oder (M^{III})₂O₃ bedeutet, worin M^{IV} für ein Alkalimetallatom, Ammonium oder ein Wasserstoffatom, M^{III} für ein Erdalkalimetallatom und M^{III} für ein seltenes Erdmetall der Ordnungszahl 57 bis 71 im Periodischen System der Elemente steht, und x eine Zahl von 4 bis 4000 bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 50 % der negativen Gitterladungen durch Protonen, Ammonium und/oder die anderen unter M^{IV} und M^{III} genannten

EP 0 459 495 A2

Metallionen kompensiert sind, und deren Poren aus mindestens 10 Tetraederatomen gebildet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Acylierung von Naphthylethern mit Hilfe von Zeolith-Katalysatoren. Die Produkte, insbesondere 2-Acetyl-6-methoxy-naphthalin, sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Pharmazeutika oder von Monomeren für Polyester.

Es ist bekannt, Naphthylether, wie Methoxynaphthalin, mit Hilfe von Lewis-Säuren, wie AlCl_3 , als

- 5 Katalysatoren zu acylieren. Dabei wird ein 1-Naphthylether in der 4-Position acyliert; bei 2-Naphthylethern hängt die Position der Acylierung stark von der Wahl des Lösungsmittels ab: Erfolgt die Reaktion z.B. in Schwefelkohlenstoff, so ist das 1-Acyl-2-alkoxy naphthalin das Hauptprodukt. Wird dagegen beispielsweise in Nitrobenzol gearbeitet, entsteht hauptsächlich 6-Acyl-2-alkoxy naphthalin (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Band VII/2a, S. 71/73 (1973)).

- 10 2-Naphthylether lassen sich in wasserfreier Flüssigkeit mit hoher Selektivität zu den in 6-Position acylierten Produkten umsetzen (US-PS 4593125).

Diese Verfahren haben allerdings eine Reihe von Nachteilen. So müssen die Lewis-Säure-Katalysatoren in mindestens stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, damit die Acylierungsreaktion ablaufen kann. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wird der Katalysator zerstört, wobei anorganische Salze entstehen. In allen Fällen muß mit Lösungsmitteln gearbeitet werden. Bei der Acylierung in wasserfreier Flüssigkeit ist der Katalysator gleichzeitig das Lösungsmittel. Nach Abtrennung aus dem Reaktionsprodukt kann die Flüssigkeit wieder verwendet werden. Die acylierten Produkte müssen neutralisiert werden, wobei ebenfalls Salze anfallen. Darüber hinaus ist wasserfreie Flüssigkeit äußerst toxisch und korrosiv. Technisch aufwendige Apparaturen aus speziellen Werkstoffen sind erforderlich, um mit Flüssigkeit arbeiten zu können.

- 20 Es bestand daher ein Bedarf für ein verbessertes Verfahren zur Acylierung von Naphthylethern, das sich insbesondere dadurch auszeichnet, daß es einfach zu handhaben ist, in nicht korrosiven und/oder toxischen Medien sowie ohne Lösungsmittel durchzuführen ist. Darüber hinaus soll der Katalysator einfach abzutrennen und wiederverwendbar sein.

Es wurde nun gefunden, daß Naphthylether der Formel I (s. Patentanspruch 1) mit Acylierungsmitteln der Formel $R^2\text{-CO-X}$ zu acylierten Naphthylethern der Formel II (s. Patentanspruch 1) umgesetzt werden können, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_2 - bis C_{10} -Alkenyl oder C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl und R^2 zusätzlich C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten, für X Cl, Br, OCOR^2 , OH oder C_1 bis C_3 -Alkoxy steht, indem man als Katalysatoren Zeolithe einsetzt, denen in der wasserfreien und templatfreien Form die allgemeine Formel $Z\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-x SiO}_2$ (III) zukommt, in welcher Z M_2^+ O, M^0 O und/oder $(M^{\text{II}})_2\text{O}_3$ bedeutet, worin M^{I} für ein Alkalimetall, Ammonium oder Wasserstoff, M^{II} für ein Erdalkalimetall und M^{III} für ein seltenes Erdmetall der Ordnungszahl 57 bis 71 im Periodischen System der Elemente, bevorzugt Cer oder Lanthan, steht, und x eine ganze Zahl von 4 bis 4000 bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 50 % der negativen Gitterladungen durch Protonen, Ammonium und/oder die anderen unter M^{II} und M^{III} genannten Metallionen kompensiert sind, und deren Poren von mindestens 10 Tetraederatomen gebildet werden.

Es ist zwar bekannt, daß Phenylether, wie Anisol, mit Hilfe von Zeolithen als Katalysatoren acyliert werden können, wobei Umsätze bis zu 75 % und Selektivitäten zu 4-Alkoxyphenylketonen von 98 bis 100 % erzielt werden können (DE-OS 3809260). Dennoch war es nach dem Stand der Technik nicht zu erwarten, daß auch die im Vergleich zu den Phenylethern sehr viel voluminöseren Naphthylether mit Zeolithen als Katalysatoren acyliert werden können. Nach Weisz (Pure Appl. Chem. 52, 2091-2103 (1980)) kann sich im Bereich der Konfigurationsdiffusion (d.h. diffundierende Moleküle und Porenweiten haben vergleichbare Abmessungen) der Diffusions-Koeffizient zweier Moleküle um mehrere Größenordnungen unterscheiden, wenn die Abmessungen der Moleküle nur geringfügig anders sind (z.B. unterscheidet sich der effektive Diffusionskoeffizient von o- und p-Xylo in dem Zeolith ZSM-5 um den Faktor 10^4 , Weisz, a. a. 45.). Der Diffusionskoeffizient hängt von der Temperatur ab. Diese Abhängigkeit kann durch eine der Arrhenius'schen analogen Gleichung beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion wird dabei umso größer, je besser die Abmessungen von Molekülen und Porenweiten übereinstimmen (Weisz, a. a. 0.). Nach diesem Wissenstand war zu erwarten, daß die voluminösen Naphthylether sowie die noch sperrigeren acylierten Reaktionsprodukte, wenn überhaupt, so erst bei sehr hohen Temperaturen in den 50. Zeolithporen ausreichend schnell diffundieren können, um befriedigende Umsätze und Ausbeuten zu erhalten.

Überraschenderweise können Naphthylether aber schon bei niedrigen Reaktionstemperaturen umgesetzt werden. So ergab z.B. die Reaktion von 2-Methoxynaphthalin mit Acetanhydrid bei 120°C in der flüssigen Phase eine Ausbeute von 20,0 % an Acetylmethoxynaphthalinen bei einer Selektivität von 98 %.

55 Außerdem wurde gefunden, daß bei Einsatz von 2-Naphthylethern die Anteile der beiden hauptsächlich gebildeten Produkte, nämlich die in 1- bzw. 6-Stellung acylierten 2-Naphthylether, durch Variation der Versuchsbedingungen und des Acylierungsmittels verändert werden können. So erfolgt die Acylierung bevorzugt in 1-Position, wenn mit Säurechloriden umgesetzt wird, und in 6-Position, wenn Carbonsäuren

oder Carbonsäure/Carbonsäureanhydrid--Mischungen eingesetzt werden. Die Acylierungsreaktion kann sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase durchgeführt werden. Die Flüssigphasenreaktion ist dabei bevorzugt. Beim Arbeiten in der Flüssigphase wird der Anteil des in 6-Stellung acylierten Naphthylethers erhöht, wenn das Acylierungsmittel langsam zugegeben wird und nicht von vorherein im Reaktionsgemisch enthalten ist. In den Beispielen sind Ergebnisse nach diesen unterschiedlichen Verfahrensvarianten enthalten.

Beim Arbeiten in der Gasphase führt eine erhöhte Reaktionstemperatur ebenfalls zur verstärkten Bildung des 6-Acyl-2-alkoxynaphthalins. Auch hierfür sind einige Ergebnisse in den Beispielen angegeben.

Die Reaktion verläuft in der Flüssigphase sehr selektiv. In das Gasphase findet dagegen in gewissem Maße Isomerisierung von Alkoxy naphthalinen zu Alkylnaphthalenen, Disproportionierung von Alkoxy naphthalinen, hydrolytische Spaltung der Reaktanden sowie die Bildung von Naphthylestern statt. Bei höheren Temperaturen können bei den Gasphasenreaktionen auch Umsetzungen der Carbonsäurederivate ablaufen.

geeignete Reste R¹ und R² sind z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, die isomeren Amylene, Amyle, Hexyle, Octyle, Nonyle, Decyle, sowie Vinyl, Propenyl, Butenyl, die isomeren Amylene, Hexene, Octene und Decene.

Spezielle Naphthylether (I) für das erfundungsgemäße Verfahren sind beispielsweise 1- und 2-Methoxy naphthalin, 1- und 2-Äthoxynaphthalin, 1- und 2-Propoxynaphthalin, Cyclohexyl-1-naphthylether, Cyclohexyl-2-naphthylether.

Acylierungsmittel für das erfundungsgemäße Verfahren sind beispielsweise Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Essigsäurechlorid, Essigsäurebromid, Essigsäuremethylester, Propionsäure, Propionsäureanhydrid, Propionsäurechlorid, Buttersäure, Buttersäureanhydrid, Buttersäurechlorid, Isobuttersäure, Isobuttersäureanhydrid, Isobuttersäurechlorid, Pivalinsäurechlorid, Pivalinsäureanhydrid, Valeriansäure, Valeriansäurechlorid, Valeriansäureanhydrid. Dabei sind Carbonsäureanhydride oder Mischungen aus Carbonsäuren und ihren Anhydriden bevorzugt.

Als Katalysatoren für das erfundungsgemäße Verfahren eignen sich Zeolithe wie in Formel (III) definiert, deren Porenöffnungen aus mindestens 10 Tetraederatomen gebildet werden. Als Tetraederatome werden Si und Al bezeichnet, die tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind. Diese Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft und bilden eine Kristallstruktur, die von definierten Poren und Hohlräumen durchzogen ist. Die Porenweiten und -formen hängen vom Zeolithtyp ab (siehe z.B. Atlas of Zeolite Structure Types, W.M. Meier und D.H. Olson, 1987).

Es sind jedoch auch Zeolithe geeignet, bei denen ein Teil des Aluminiums bzw. Siliziums durch andere Gitteratome, vorzugsweise Bor, Eisen, Gallium, Germanium, Titan und/oder Zirkon ersetzt ist.

Die negativen Ladungen der AlO₄-Tetraeder sind durch austauschbare Kationen wie z.B. H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ oder organische Kationen wie N⁺R_n und P⁺R_n kompensiert.

Für das erfundungsgemäße Verfahren geeignete Zeolithe sind z.B. die Zeolithe ZSM-5 (US-PS 3 702 886), ZSM-11 (US-PS 3 702 979), ZSM-12 (US-PS 3 970 544), ZSM-20 (US-PS 3 972 983), Beta (US-PS 3 308 069), EU-1 (EP 042 226), Y, L, Offretit oder Mordenit (beschrieben in D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", 1974).

Außerdem können Molekularsiebe auf der Basis von Aluminiumphosphat, bei denen ein Teil der Tetraederatome z.B. durch Si, Co, Mg und/oder Mn ersetzt sind, verwendet werden.

Die genannten Zeolithe können nach Vorschriften aus der Literatur durch hydrothermale Synthese hergestellt werden. Nach der Kristallisation werden die Zeolithe abfiltriert, getrocknet und in oxidierender Atmosphäre, bevorzugt an Luft, calcinirt, um das organische Templat aus den Poren zu entfernen. (Die templatfreie Form ist frei von Alkylammonium- oder -phosphoniumionen sowie von Aminen). Eventuell vorhandene Alkalimetall-Ionen (in diesem Fall steht Z in Formel (III) für M₂O) werden anschließend durch Ionenaustausch gegen zwei- oder dreiwertige Ionen der Erdalkalimetalle oder Seltenen Erdmetalle oder gegen Ammonium-Ionen oder Protonen ausgetauscht. Dabei ist der Ionenaustausch mit NH₄⁺ oder H⁺ ganz besonders bevorzugt. Diese saure Modifizierung ist notwendig, weil der Zeolith sonst keine katalytische Wirkung entfaltet. Dabei ist es zweckmäßig, daß mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 75 % der Alkalimetallionen durch die genannten anderen Ionen ausgetauscht sind. Bei 200 bis 800 °C, bevorzugt bei 400 bis 550 °C werden die Zeolithe durch Dehydratisierung (und Deammonisierung bei NH₄⁺-Formen) in die katalytisch aktive Form überführt. Das SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis der Zeolithe kann in einem weiten Bereich, z.B. zwischen 4 und 4000 - je nach Zeolith-Typ - variieren. Der Aluminiumgehalt der erfundungsgemäß verwendeten Zeolithe kann zum Zwecke einer weitergehenden Modifizierung durch Behandlung mit Mineral-säuren, organischen Säuren oder chelatisierenden Substanzen innerhalb der genannten Grenzen vermindert werden. Bevorzugt sind SiO₂/Al₂O₃-Verhältnisse zwischen 20 und 300. Die Kristallgröße kann z.B. zwischen etwa 0,01 und etwa 10 µm, bevorzugt zwischen etwa 0,05 und etwa 0,1 µm, liegen.

Die Zeolithe werden für die erfundungsgemäß Verwendung vorteilhaft mit Hilfe von Bindern in eine

geeignete Anwendungsform, z.B. in Strangform gebracht. Als Binder sind vor allem Oxide, Hydroxyde oder Hydroxylchloride des Aluminiums und die Oxide des Siliziums, Titans und Zirkons sowie Tonmaterialien geeignet.

Das Acylierungsmittel kann z.B. in einem Verhältnis von 0,1 bis 20 mol, bevorzugt von 0,5 bis 5 mol pro 5 mol Naphthylether eingesetzt werden. Die Reaktionstemperaturen können zwischen etwa 30 und 500 °C, bevorzugt zwischen 100 und 300 °C, liegen. Dabei ist es günstig, für die Flüssigphasenacylierung Temperaturen im unteren Bereich zwischen etwa 30 und etwa 200 °C, bevorzugt zwischen 120 und 170 °C, zu wählen und für die Gasphasenacylierung Temperaturen im oberen Temperaturbereich zwischen etwa 150 und 500 °C, bevorzugt zwischen 200 und 300 °C, anzuwenden.

10 Der Druck ist für den Reaktionsverlauf wenig entscheidend. Er kann auf Werte zwischen 0,5 und 100 bar, bevorzugt zwischen 1 und 10 bar, eingestellt werden. Am günstigsten arbeitet man bei Atmosphärendruck. Für die Reaktion in der Flüssigphase kann es zur Erreichung einer Reaktionstemperatur, die höher als die Siedetemperatur des Reaktionsgemisches ist, notwendig sein, unter Druck zu arbeiten.

15 Die Acylierung in der Flüssigphase kann in allen geeigneten Apparaturen durchgeführt werden, am einfachsten in einem Rührkessel mit pulverförmigem, suspesiertem Katalysator.

Die Reaktanden können dabei zusammen mit dem Katalysator auf die Reaktionstemperatur gebracht werden. In bestimmten Fällen ist es günstig, nach Erreichen der Reaktionstemperatur einen der Reaktionspartner, bevorzugt das Acylierungsmittel, langsam zuzugeben. Die Reaktion kann in Abwesenheit oder 20 in Gegenwart von gegenüber den Reaktionsteilnehmern und Katalysatoren inerten Lösungsmitteln wie Nitrobenzol, durchgeführt werden.

Bezogen auf die Masse an eingesetzten Reaktanden ist es günstig, zwischen 0,5 und 100 Gew.-% Katalysator, bevorzugt zwischen etwa 1 und 10 Gew.-%, einzusetzen. Die Reaktionsdauer kann zwischen etwa 0,5 h und mehreren Tagen, bevorzugt zwischen 2 und 10 Stunden, betragen. Nach erfolgter Reaktion in der flüssigen Phase kann der Zeolith auf einfache Weise durch Filtration aus dem Reaktionsgemisch 25 abgetrennt werden.

Für die Durchführung der Reaktion in der Gasphase können prinzipiell alle für Gasphasenreaktionen geeigneten Apparaturen verwendet werden. Technisch am einfachsten ist ein Festbett-Strömungsreaktor zu handhaben. Der Katalysator kann dabei in Form von Pellets in den Reaktor eingebaut werden. Für die Herstellung der Pellets kann der Zeolith zusammen mit einem Bindermaterial wie Al₂O₃ oder SiO₂ oder 30 aber binderfrei verpreßt werden.

Die Reaktanden können flüssig in den Reaktor eindosiert werden, wobei ein bei Raumtemperatur fester Naphthylether aufgeschmolzen oder in einem inerten Lösungsmittel oder in einem Überschuß an Acylierungsmittel gelöst werden kann. Wenn man in der Gasphase arbeiten will, werden die Reaktanden vor dem Katalysatorbett verdampft. Sie können auch vor dem Reaktor durch geeignete Maßnahmen in die Gasphase 35 überführt und dann über den Katalysator geleitet werden. Dabei können die Reaktanden allein oder im Gemisch mit einem hinsichtlich der Reaktion inertem Gas, wie Stickstoff oder Wasserstoff, eingesetzt werden. Die Produkte werden nach dem Reaktor kondensiert.

Die Verweilzeit der Reaktanden kann zwischen etwa 0,05 und 20 s, bevorzugt zwischen 1 und 10 s, liegen. Die Raumgeschwindigkeiten (LHSV = liquid hourly space velocity) können im Bereich von 0,1 bis 5 40 h⁻¹ eingestellt werden, wobei der Bereich von 0,5 bis 2 h⁻¹ besonders günstig ist.

Die Katalysatoren sind mehrfach für die Reaktion einsetzbar. Sie können durch einfaches Calcinieren in oxidierender Atmosphäre, insbesondere in Luft oder Luft/Stickstoffgemischen, bei Temperaturen zwischen etwa 350 und 800 °C, bevorzugt zwischen etwa 500 und 600 °C, wieder regeneriert werden.

Das bei der Reaktion erhaltene Gemisch kann auf herkömmliche Art und Weise getrennt werden. Nicht 45 umgesetzte Reaktanden können abdestilliert und wieder für die Acylierungsreaktion verwendet werden. Die entstehenden isomeren acylierten Produkte lassen sich in der Regel durch eine Destillation grob trennen; durch weitere Reinigungsschritte wie Destillation und Umkristallisieren lassen sie sich bis zum gewünschten Grad reinigen.

Die nachstehenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne darauf 50 beschränkt zu werden.

Beispiele

Die katalytischen Versuche in der Flüssigphase wurden in einem Rührkessel durchgeführt. Der Zeolith 55 wurde pulverförmig eingesetzt und vor der Reaktion im Vakuum bei 250 °C 1 h lang getrocknet. Die Reaktanden wurden außer in den Beispielen 13 und 14 in äquimolarem Verhältnis eingesetzt. In Tabelle 1 sind einige Ergebnisse der Flüssigphasenacylierung von 2-Methoxynaphthalin (2-MO-Np) zusammengestellt.

Die Gasphasenversuche wurden in einem Festbett-Strömungsreaktor bei Atmosphärendruck durchgeführt. 2-Methoxynaphthalin wurde in einem Überschuß an Acylierungsmittel gelöst, das ReaktandenGemisch wurde flüssig zudosiert und vor dem Katalysatorbett verdampft. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Die Produkte wurden nach dem Reaktor nach verschiedenen Laufzeiten des Katalysators kondensiert und gaschromatographisch analysiert. Der Katalysator wurde in Form von Strängen eingesetzt, die 21 Gew.-% SiO₂ als Binder enthielten. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Acylierung von 2-Methoxynaphthalin, Flüssigphase

Beispiel	Zeolith	Acylierungsmittel c)	Temp. °C	Dauer h	Produktausbeuten d), mol %	Isomerenverhältnis Acyl-2-MO-Np	Sonst.	1- Acyl-2-MO-Np	6- Acyl-2-MO-Np	Sonst.
1	-	Ac ₂ O	159	4,0	0	0		97	2	1
2	HEU-1	AcCl	53-70	13,5	26	0		80	16	4
3	HEU-1	Ac ₂ O	155	6,5	14	0		70	18	12
4	HBeta	Ac ₂ O	154	2,5	22	0		55	39	6
5	HBeta	Ac ₂ O/AcOH	139	4,5	16	1		60	34	6
6	HBeta	Ac ₂ O, zutropfen	154	2,0	16	1		65	29	6
7	HZSM-12 ^{a)}	Ac ₂ O, zutropfen	158	10,5	18	1		83	15	2
8	HZSM-12 ^{b)}	Ac ₂ O, zutropfen	158	6,0	25	0		80	20	0
9	HBeta	Propionylchlorid	153-122	3,7	35	3		87	13	0
10	HBeta	Propionsäureanhydrid	175	6,0	18	2		73	26	1
11	HZSM-12 ^{a)}	Propionsäureanhydrid	175	6,0	19	1		74	25	1
12	HZSM-12 ^{b)}	Propionsäureanhydrid	175	2,0	11	1		67	31	2
13	HBeta	Ac ₂ O ^{e)} , zutropfen	155	2,5	12	2		56	44	0
14	HBeta	Ac ₂ O ^{f)} , zutropfen	155	5,5	27	1		68	32	0

a) Kristallitgröße 0,05 µm b) Kristallitgröße 0,5 µm c) Ac = CH₃COd) nur bezogen auf Produkte aus 2-MO-Np e) Mengenverhältnis 2-MO-Np: Ac₂O = 1:0,5f) Mengenverhältnis 2-MO-Np: Ac₂O = 1:3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 2: Acylierung von 2-Methoxynaphthalin, Gasphase

Beispiel	Zeolith	Acylierungsmittel a), mol pro mol 2-MO-Np	Temp. °C	LHSV h ⁻¹	Laufzeit h	Produktausbeuten b), mol %		Isomerenverhältnis 1- Acyl-2-MO-Np	Sonst.
						Ac ₂ O	AcOH	Ac ₂ H-Np	
15	HEU-1	AcOH	8	250	1	0.5-1	1	1	10 90 0
16	HEU-1	AcCl	10	250	1	0.5-1	6	3	77 23 0
17	HEU-1	Ac ₂ O	5	250	1	0.5-1	4	4	66 34 0
18	HZSM-12	Propionsäureanhydrid	4	250	1	0-0.5	11	2	19 80 1
19	HZSM-12	Propionsäureanhydrid	4	200	1	2-5.4,5	9	2	16 83 1
20	HZSM-12	Propionsäureanhydrid	4	300	1	0.5-1	11	2	54 44 2
21	HZSM-12	Propionsäure	8	300	1	0.5-1	15	2	9 89 2
						0.5-1	10	5	2 94 4

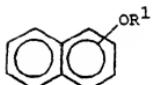
a) Ac = CH₃CO b) nur bezogen auf Produkte aus 2-MO-Np

Patentansprüche

55

1. Verfahren zur Acylierung von Naphthylethern der Formel

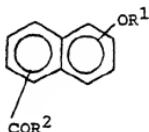
5



(I)

10 mit Acylierungsmitteln der Formel $\text{R}^2\text{-CO-X}$ zu acylierten Naphthylethern der Formel

15



(II)

20

wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_{1-} bis C_{10} -Alkyl, C_{2-} bis C_{10} -Alkenyl oder C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl und R^2 zusätzlich C_6 - bis C_{10} -Aryl bedeuten und X für Cl, Br, $-\text{OCO}\text{R}^2$, OH oder C_1 - bis C_3 -Alkoxy steht, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von Zeolith-Katalysatoren durchgeführt wird, denen in der wasserfreien und templatfreien Form die allgemeine Formel $Z^*\text{Al}_2\text{O}_x \cdot x \text{SiO}_2$ (III) zukommt, in welcher Z M_2O , M^0 und/oder $(\text{M}^{II})_2\text{O}_3$ bedeutet, worin M^1 für ein Alkalimetallatom, Ammonium oder ein Wasserstoffatom, M^0 für ein Erdalkalimetallatom und M^{II} für ein seltenes Erdmetall der Ordnungszahl 57 bis 71 im Periodischen System der Elemente steht, und x eine Zahl von 4 bis 4000 bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 50 % der negativen Gitterladungen durch Protonen, Ammonium und/oder die anderen unter M^1 und M^{II} genannten Metallionen kompensiert sind, und deren Poren aus mindestens 10 Tetraederatomen gebildet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß falls Z für M_2O steht, mindestens 75 % der Alkalimetallatome durch Wasserstoffatome, Ammonium, Erdalkalimetallatome und/oder Seltene Erdmetallatome ausgetauscht sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß x in der Formel (III) eine Zahl von 20 bis 300 bedeutet.
- 40 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallitgröße der Zeolithe zwischen etwa 0,01 und etwa 10 μm , bevorzugt zwischen etwa 0,05 und etwa 0,1 μm , liegt.
- 45 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen von etwa 30 bis etwa 500 °C, bevorzugt von etwa 100 bis etwa 300 °C, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in der flüssigen Phase durchgeführt wird.
- 50 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen von etwa 30 bis etwa 200 °C, bevorzugt von etwa 120 bis etwa 170 °C, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in der Gasphase stattfindet.
- 55 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen von etwa 150 bis etwa 500 °C, bevorzugt von etwa 200 bis etwa 300 °C, durchgeführt wird.

EP 0 459 495 A2

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion im Druckbereich von 0,5 bis 100 bar, bevorzugt von 1 bis 10 bar, durchgeführt wird.
 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß 0,1 bis 20 mol Acylierungsmittel pro mol Naphthylether, bevorzugt 0,5 bis 5 mol, eingesetzt werden.
 12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Acylierungsmittel Carbonsäureanhydride oder Mischungen aus Carbonsäuren und ihren Anhydriden eingesetzt werden.
 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß 2-Naphthylether, insbesondere 2-Methoxynaphthalin, acyliert werden.
 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf die Masse an eingesetzten Reaktanden zwischen 0,5 und 100 Gew.-% Katalysator, bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-% Katalysator, eingesetzt werden.
 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Acylierungsmittel bei Reaktionstemperatur langsam zur Naphthylether/Katalysator-Suspension gegeben wird.

25

-30-

35

40

45

50

55